

Customer No. 026418

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

Docket No. JG-SU-5249 / 500577.20091

Applicant(s): Satoshi UCHIDA, et al.

Application No.:

Filed: concurrently herewith –September 18, 2006

For: TITANIUM DIOXIDE PARTICLE, PHOTOVOLTAIC DEVICE WITH THE SAME  
AND MANUFACTURING METHOD OF THE SAME

**COPY OF INTERNATIONAL  
APPLICATION AS FILED**

## 特許協力条約に基づく国際出願願書

紙面による写し(注意、電子データが原本となります)

0-1	受理官庁記入欄 国際出願番号	PCT/JP2005/003712
0-2	国際出願日	04.03.2005
0-3	(受付印)	
0-4	様式-PCT/RO/101 この特許協力条約に基づく国際出願願書 は、 右記によって作成された。	
0-4-1	JPO-PAS 0322	
0-5	申立て 出願人は、この国際出願が特許協力条約 に従って処理されることを請求する。	
0-6	出願人によって指定された受理官庁 日本国特許庁 (RO/JP)	
0-7	出願人又は代理人の書類記号 NA6003	
I	発明の名称 酸化チタン粒子及びこの酸化チタン粒子を用いた光電 変換素子並びにその酸化チタン粒子の製造方法	
II	出願人 この欄に記載した者は 右の指定国についての出願人である。	
II-1	出願人である (applicant only)	
II-2	米国を除く全ての指定国 (all designated States except US)	
II-4ja	名称 日本アエロジル株式会社	
II-4en	Name: NIPPON AEROSIL CO., LTD.	
II-5ja	あて名 1630913 日本国	
II-5en	Address: 東京都新宿区西新宿二丁目3番1号 3-1, Nishishinjuku 2-chome, Shinjuku-ku, Tokyo 1630913 Japan	
II-6	国籍(国名) 日本国 JP	
II-7	住所(国名) 日本国 JP	
II-8	電話番号 03-3342-1796	
II-9	ファクシミリ番号 03-3342-1761	
II-11	出願人登録番号 390018740	

## 特許協力条約に基づく国際出願願書

紙面による手写 (注意: 電子データは原本となります)

III-1	その他の出願人又は発明者 この欄に記載した者は	出願人及び発明者である (applicant and inventor) 米国のみ (US only)
III-1-2	右の指定国についての出願人である。	内田 晴 UCHIDA, Satoshi
III-1-4ja	氏名(姓名)	9820807 日本国
III-1-4en	Name (LAST, First):	宮城県仙台市太白区八木山南3丁目11番地の3 11-3, Yagiyam-Minami 3-chome, Taihaku-ku, Sendai-shi, Miyagi
III-1-5ja	あて名	9820807 Japan
III-1-5en	Address:	日本国 JP
III-1-6	国籍(国名)	日本国 JP
III-1-7	住所(国名)	日本国 JP
III-2	その他の出願人又は発明者 この欄に記載した者は	出願人及び発明者である (applicant and inventor) 米国のみ (US only)
III-2-2	右の指定国についての出願人である。	実平 義隆 SANEHIRA, Yoshitaka
III-2-4ja	氏名(姓名)	9820801 日本国
III-2-4en	Name (LAST, First):	宮城県仙台市太白区八木山本町1丁目21番地の1 21-1, Yagiyam-Honcho 1-chome, Taihaku-ku, Sendai-shi, Miyagi
III-2-5ja	あて名	9820801 Japan
III-2-5en	Address:	日本国 JP
III-2-6	国籍(国名)	日本国 JP
III-2-7	住所(国名)	日本国 JP
III-3	その他の出願人又は発明者 この欄に記載した者は	出願人及び発明者である (applicant and inventor) 米国のみ (US only)
III-3-2	右の指定国についての出願人である。	ブランドル パウル BRANDL, Paul
III-3-4ja	氏名(姓名)	5100841 日本国
III-3-4en	Name (LAST, First):	三重県四日市市三田町3番地 日本エアロジル株式会 社 四日市工場内
III-3-5ja	あて名	c/o NIPPON AEROSIL CO., LTD. Yokkaichi Factory, 3, Mitacho, Yokkaichi-shi, Mie 5100841 Japan
III-3-5en	Address:	日本国 JP
III-3-6	国籍(国名)	日本国 JP
III-3-7	住所(国名)	日本国 JP

## 特許協力条約に基づく国際出願願書

紙面による写し(注意:電子データが原本によります)

III-4-1	その他の出願人又は発明者 この欄に記載した者は	出願人及び発明者である (applicant and inventor) 米国のみ (US only)
III-4-2	右の指定国についての出願人である。	落合 满
III-4-4ja	氏名(姓名)	OCHIAI Mitsuru
III-4-4en	Name (LAST, First):	1630913
III-4-5ja	あて名	日本国
III-4-5en	Address:	東京都新宿区西新宿二丁目3番1号日本アエロジル株式会社内
III-4-6	国籍(国名)	c/o NIPPON AEROSIL CO., LTD., 3-1, Nishishinjuku 2-chome, Shinjuku-ku, Tokyo
III-4-7	住所(国名)	1630913 Japan
III-5	その他の出願人又は発明者 この欄に記載した者は	出願人及び発明者である (applicant and inventor) 米国のみ (US only)
III-5-1	右の指定国についての出願人である。	今野 和久
III-5-4ja	氏名(姓名)	KONNO, Kazuhisa
III-5-4en	Name (LAST, First):	5100841
III-5-5ja	あて名	日本国
III-5-5en	Address:	三重県四日市市三田町3番地 日本アエロジル株式会社 四日市工場内
III-5-6	国籍(国名)	c/o NIPPON AEROSIL CO., LTD. Yokkaichi Factory, 3, Mitacho, Yokkaichi-shi, Mie
III-5-7	住所(国名)	5100841 Japan

## 特許協力条約に基づく国際出願願書

紙面による入力 (注意: 電子データが原本となります)

III-6	その他の出願人又は発明者	出願人及び発明者である (applicant and inventor)
III-6-1	この欄に記載した者は	米国のみ (US only)
III-6-2	右の指定国についての出願人である。	
III-6-4ja	氏名(姓名)	鈴木 茂
III-6-1en	Name (LAST, First):	SUZUKI, Shigeru
III-6-5ja	あて名	5100841
III-6-5en	Address:	日本国 三重県四日市市三田町3番地 日本エアロジル株式会社 四日市工場内
III-6-6	国籍(国名)	c/o NIPPON AEROSIL CO., LTD. Yokkaichi Factory, 3, Mitacho, Yokkaichi-shi, Mie
III-6-7	住所(国名)	5100841
IV-1	代理人又は共通の代表者、通知のあて名 下記の者は国際機関において右記のごとく 出願人のために行動する。 氏名(姓名)	Japan 代理人 (agent)
IV-1-1ja		須田 正義
IV-1-1en	Name (LAST, First):	SUDA, Masayoshi
IV-1-2ja	あて名	1700013
IV-1-2en	Address:	日本国 東京都豊島区東池袋1丁目11番1号日本生命東池袋ビル
IV-1-3	電話番号	Nissei Higashi-Ikebukuro Bldg., 11-1, Higashi-Ikebukuro 1-chome, Toshima-ku Tokyo
IV-1-4	ファクシミリ番号	1700013
IV-1-5	電子メール	Japan
IV-1-6	代理人登録番号	suda@suda-pat.com
V	国別指定	100085372
V-1	この願書を用いてされた国際出願は、規則4.6(a)に基づき、国際出願の時点で拘束される全てのPCT権利国を指定し、取扱いうるかの権利保護を求める、及び該当する場合には正確な国内特許の両方を求める国際出願となる。	
VI-1	先の国内出願に基づく優先権主張	
VI-1-1	出願日	2004年 03月 17日 (17.03.2004)
VI-1-2	出願番号	2004-075641
VI-1-3	国名	日本国 JP
VI-2	優先権証明書送付の請求	VI-1
	上記の先の出願のうち、右記の番号のものについては、出願書類の認証原本を作成し国際審査局へ送付することを、受理官庁に対して請求している。	
VII-1	特定された国際調査機関(ISA)	日本国特許庁 (ISA/JP)

## 特許協力条約に基づく国際出願願書

紙面による写し (注意: 紙面データが原本となります)

VIII	申立て	申立て数	
VIII-1	発明者の特定に關する申立て	-	
VIII-2	出願人及び特許をえられる国際出願日に おける出願人の資格に関する申立て	-	
VIII-3	先の出願の優先権を主張する国際出願日 における出願人の資格に関する申立て	-	
VIII-4	発明者である旨の申立て(米国を指定国と する場合)	-	
VIII-5	不利にならない開示又は新規性喪失の例 外に関する申立て	-	
IX	照合欄	用紙の枚数	添付された電子データ
IX-1	願書(申立てを含む)	5	✓
IX-2	明細書	12	✓
IX-3	請求の範囲	1	✓
IX-4	要約	1	✓
IX-5	図面	3	✓
IX-7	合計	22	
IX-8	添付書類	添付	添付された電子データ
IX-17	手数料計算用紙	-	✓
IX-19	PCT-SAFE 電子出願	-	-
IX-20	要約書とともに掲示する図の番号	1	
X-1	国際出願の使用言語名	日本語	
X-1	出願人、代理人又は代表者の記名押印	/100085372/	
X-1-1	氏名(姓名)	須田 正義	
X-1-2	署名者の氏名		
X-1-3	権限		

## 受理官庁記入欄

10-1	国際出願として提出された書類の実際の受 理の日	
10-2	図面	
10-2-1	受理された	
10-2-2	不足図面がある	
10-3	国際出願として提出された書類を補完する 書類又は図面であつてその後期間内に提出 されたものの実際の受理の日(訂正日)	
10-4	特許協力条約第11条(2)に基づく必要な補 完の期間内の受理の日	
10-5	出願人により特定された国際調査機関	ISA/JP
10-6	調査手数料未払いにつき、国際調査機関 に調査用写しを送付していない	

## 国際事務局記入欄

11-1	記録原本の受理の日	
------	-----------	--

## 答弁書

特許庁審査官 殿

### 1. 国際出願の表示

PCT/JP2005/003712

### 2. 出願人

名 称 日本エアロジル株式会社  
NIPPON AEROSIL CO., LTD.

あて名 〒163-0913 日本国東京都新宿区西新宿二丁目3番1号  
3-1, Nishishinjuku 2-chome, Shinjuku-ku, Tokyo 163-0913 Japan

国 稷 日本国 JAPAN

住 所 日本国 JAPAN

### 3. 代理人

氏 名 100085372 弁理士 須田正義  
SUDA Masayoshi

あて名 〒170-0013 日本国東京都豊島区東池袋1丁目21番11  
オーク池袋ビル  
OAK Ikebukuro Bldg, 21-11, Higashi-Ikebukuro 1-chome, Toshima-ku,  
Tokyo 170-0013 Japan

### 4. ISA通知の日付 2005.06.07

## 4. 審査の内容

[1] 審査官殿は、国際調査見解書において、

・文献1…[JP 57-123824 A(三菱金属株式会社)1982.08.02,特許請求の範囲,明細書第2頁左上欄第8行～明細書第2頁左上欄第9行(ファミリーなし)]

・文献2…[JP 2003-252624 A(富士写真フィルム株式会社)2003.09.10,段落[0001]～[0006], [0018], [0074]～[0077](ファミリーなし)]

・文献3…[JP 2002-261310 A(富士写真フィルム株式会社)2002.09.13,特許請求の範囲,段落[0001]～[0004], [0020], [0095]～[0108](ファミリーなし)]

をそれぞれ示されて、「本願の請求項1～5に係る発明」全てが、文献1～3によって新規性又は進歩性がないものと判断された。

[2] そこで、出願人は、国際調査見解書及び文献1～3を詳細に検討した。この結果、本願発明は上記文献1～3にない顕著な発明の構成及び目的・効果を備えているので、出願人は到底その認定に承服することはできない。

[3] 本願発明

本願請求項1に係る発明の要旨は、特許請求の範囲に記載の通り、

「アナターゼ結晶を70～95重量%含み、BET比表面積が65～120m<sup>2</sup>/gであり、更にJIS K5101に基づく方法で測定された吸油量が70～90ml/100gである酸化チタン粒子」にある。すなわち、本願請求項1に係る発明は、一次粒径が揃い、凝集が発生せず、酸性水溶液への分散性に優れており、色素増感太陽電池の電極として用いるに最適であるという効果を奏するものである。

本願請求項2に係る発明の要旨は、特許請求の範囲に記載の通り、

「光透過性を有する基材(11)と、この基材(11)上に形成されかつ色素(21d)を吸着した多孔質膜(21b)とを備えた光電変換素子において、

前記色素(21d)を吸着した多孔質膜(21b)が、アナターゼ結晶を70～95重量%含み、BET比表面積が65～120m<sup>2</sup>/gであり、更にJIS K5101に基づく方法で測定された吸油量が70～90ml/100gである酸化チタン粒子(21c)を含むことを特徴とする光電変換素子」にある。すなわち、本願請求項2に係る発明は、多孔質膜の単位体積当たりの比表面積が増大するため、吸着色素量が増え、この光電変換素子を用いた色素増感太陽電池の短絡電流密度が高くなり、光電変換効率が高くなるという効果を奏するも

のである。

本願請求項 3 に係る発明の要旨は、特許請求の範囲に記載の通り、  
「基材(11)がガラス板又は可撓性を有するプラスチックフィルムである請求項 2 記載の光電変換素子」にある。

本願請求項 4 に係る発明の要旨は、特許請求の範囲に記載の通り、  
「水素を燃焼させた火炎中で四塩化チタンを火炎加水分解して酸化チタン粒子を製造する方法において、

前記火炎の理論燃焼温度を 400 ~ 700 °C に設定することを特徴とする酸化チタン粒子の製造方法」にある。すなわち、本願請求項 4 に係る発明は、一次粒径が揃って、分散液に分散させなくても凝集が発生せず、また取扱いの難しい塩素が発生せず、酸性水溶液への分散性に優れている純度 99.5 % 以上の酸化チタン粒子を得ることができるという効果を奏するものである。

本願請求項 5 に係る発明の要旨は、特許請求の範囲に記載の通り、  
「請求項 2 又は 3 に記載の光電変換素子(10)を用いた色素増感太陽電池」にある。すなわち、本願請求項 5 に係る発明は、吸着色素量が増え、短絡電流密度が高くなり、光電変換効率が高くなるという効果を奏するものである。

#### [4] 文献との対比

##### (1) 本願請求項 1 について

上記文献 1 の請求項 1 には、四塩化チタンを水素を含有するガス及び酸素を含有するガスとともにバーナを経て焰に供給し、生成物を急速に焰区域から遠ざけ水、塩化水素及び塩素からなる反応生成物の露点以上に冷却して、気固分離することにより得られる超微粒子状無定形の酸化チタンを 600 ~ 1200 °C の温度範囲に 10 ~ 1000 分間置いた超微粒状ルチル型二酸化チタンの製造法が提案されている。この超微粒状ルチル型酸化チタンの製造法では、得られる超微粒状無定形酸化チタンの保持温度が 650 ~ 1000 °C、好ましくは 700 ~ 850 °C です。また高温加水分解法による微細な酸化チタンは結晶型が無定形ないしアナターゼ型を含み、100 % ルチル型とならないようになっている（明細書第 2 頁左上欄第 7 行目～第 9 行目）。

このように製造された超微粒状ルチル型二酸化チタンは、粒径が 50 ~ 100 m $\mu$  (n m) であり、比表面積が 10 ~ 40 m<sup>2</sup> / g (酸水素炎中で四塩化チタンを加水分解した場

合の比表面積： $4.0\text{ m}^2/\text{g}$  及び  $5.0\text{ m}^2/\text{g}$ ）であり、従来より微細に形成することができ、この二酸化チタン微粒子を顔料や化粧品に混合すれば、優れた分散性を示すようになっている（明細書第3頁左上欄第1行目～第5行目、同頁左上欄第16行目～第18行目、同頁右上欄第4行目～第8行目、同頁左下欄第1行目～第5行目）。

上記文献1では、微細な酸化チタンが無定形ないしアナターゼ型を含むけれども、この酸化チタンはほぼ100%ルチル型の結晶になっている（明細書第3頁左上欄第7行目）のに対し、本願請求項1では、酸化チタン粒子がアナターゼ結晶を70～95重量%含むので、構成が異なる。また上記文献1では、二酸化チタンの比表面積が $4.0\text{ m}^2/\text{g}$ 及び $5.0\text{ m}^2/\text{g}$ と比較的狭いのに対し、本願請求項1では、酸化チタン粒子の比表面積が $6.5\sim 12.0\text{ m}^2/\text{g}$ と広いので、構成が異なる。更に上記文献1には、本願請求項1の吸油量が記載されておらず、構成が異なる。

上記構成の相違により、本願請求項1では、一次粒径が揃い、凝集が発生せず、酸性水溶液への分散性に優れており、色素増感太陽電池の電極として用いるのに最適であるという、文献1には全く記載されていない顯著な効果を奏する。

なお、国際調査見解書第V欄2. (1)には、『請求項1に記載されたものは、請求項4に記載された製造方法によってできており、この製造方法は文献1に記載されたものと相違しないから、請求項1に記載のものと文献1に記載のものとは、実質的に相違するとは云えない』と記載されている。

しかし、後述する[4] (4)に記載したように、請求項4に記載された製造方法は文献1に記載されたものと相違するため、請求項1に記載のものと文献1に記載のものとは、実質的に相違する。

## (2) 本願請求項2について

文献2には、色素を吸着した半導体微粒子を含有する感光層と導電性支持体とを有する光電変換素子が提案されている（請求項2）。この光電変換素子では、半導体微粒子として、ニオブ又はタンタルを添加した酸化チタン微粒子が用いられ（請求項1）、この酸化チタン微粒子はゾルーゲル法により作製される（段落[0004]）。また上記光電変換素子は、導電層、下塗り層、感光層、電荷輸送層及び対極導電層をこの順に積層してなり、感光層を色素によって増感した酸化チタン粒子と、酸化チタン粒子の間の空隙に浸透した電荷輸送材料とから構成される（段落[0018]）。上記のように、酸化チタン粒子

にドーバントとしてニオブ又はタンタルを添加することにより、変換効率に優れた光電変換素子が得られ（段落〔0089〕）、また上記方法で製造した光電変換素子は、従来より短絡電流が高く、変換効率が向上するようになっている（段落〔0088〕）。

また、文献3には、色素を吸着した半導体微粒子膜の層と導電性支持体とを少なくとも有する光電変換素子が提案されている（請求項6）。この光電変換素子では、酸化チタン微粒子が酸化チタンゾル又は酸化チタン前駆体を一般式（1）で表される尿素化合物の存在下で加熱することにより製造される（請求項1）。また上記光電変換素子は、導電層、下塗り層、感光層、電荷輸送層及び対極導電層をこの順に積層してなり、感光層を色素によって増感した酸化チタン粒子と、酸化チタン粒子の間の空隙に浸透した電荷輸送材料とから構成される（段落〔0020〕）。上記方法で製造した光電変換素子を用いると、この素子の変換効率が向上するようになっている（段落〔0108〕）。

文献1では、上記〔2〕(1)に記載したように酸化チタン粒子の構成が本願と異なる。また文献2及び3には、本願請求項2のアナターゼ結晶の含有量、BET比表面積及び吸油量は記載されておらず、構成が異なる。

上記構成の相違により、本願請求項2では、光電変換素子の光透過性を有する基材上に色素を吸着した多孔質膜を形成し、この色素を吸着した多孔質膜が本願請求項1の酸化チタン粒子、即ち、一次粒径が揃い、凝集が発生せず、酸性水溶液への分散性に優れている酸化チタン粒子を含むので、上記文献2及び3の光電変換素子より、多孔質膜の単位体積当たりの比表面積が増大して、吸着色素量が増える。この結果、本願請求項2では、文献2及び3より光電変換素子を用いた色素増感太陽電池の短絡電流密度が高くなり、光電変換効率が高くなるという、顕著な効果を奏する。

なお、国際調査見解書第V欄2. (2)には、『請求項2-3, 5に記載された発明は、文献1-3から進歩性を有さない。光電変換素子の材料として酸化チタン粒子を用いること及びこの光電変換素子を用いて色素増感太陽電池とすることは、文献2-3の各文献に記載されるようにこの技術分野において周知慣用技術であり、請求項2-3, 5に記載されたものは、文献1に記載された酸化チタン粒子をこの周知慣用技術に単に適用したにすぎず、当業者が容易になし得るものである。』と記載されている。

しかし、本願請求項1の酸化チタン粒子は、上記〔4〕(1)に記載したように、文献1に記載されたものと相違し、新規性及び進歩性を有するので、この酸化チタン粒子を用い

た光電変換素子は上記のような顕著な効果を奏し、当業者が容易になし得たものではないと考える。

後述する本願請求項 3 及び 5 についても、上記と同様のことがいえる。

(3) 本願請求項 3 について

文献 2 には、透明導電性支持体としては、ガラス、プラスチック等からなる透明基板の表面に、導電性金属酸化物からなる透明導電層を塗布又は蒸着等により形成したもののが好ましいと記載されている（段落【0023】）。

また文献 3 にも、上記と同様の記載が段落【0026】にある。

しかし、本願請求項 3 は本願請求項 2 の従属項であるため、本願請求項 2 に係る発明が特許性を有すれば、本願請求項 3 に係る発明も必然的に特許性を有するものと考える。

(4) 本願請求項 4 について

文献 1 では、800～1200℃の温度範囲の酸水素炎中で、四塩化チタンを加水分解して、微細な酸化チタンないし水酸化チタンの核を生成している（明細書第2頁左上欄第17行目～第19行目）のに対して、本願請求項 4 では、理論燃焼温度を400～700℃に設定した水素を燃焼させた火炎中で四塩化チタンを火炎加水分解して酸化チタン粒子を製造しており、構成が異なる。

上記構成の相違により、本願請求項 4 では、一次粒径が揃って、分散液に分散させなくても凝集が発生せず、また取扱いの難しい塩素が発生せず、酸性水溶液への分散性に優れている純度99.5%以上の酸化チタン粒子を得ることができるという、文献 4 には全く記載されていない顕著な効果を奏する。

なお、国際調査見解書第V欄2.（1）には、請求項 4 に記載の「水素を燃焼させた火炎中で四塩化チタンを火炎加水分解して酸化チタン粒子を製造する際に、火炎燃焼温度を400～700℃に設定する」ことが文献 1 において国際調査報告書中に指摘した箇所に記載されているとしている。

しかし、文献 1 の請求項 1 に記載された『超微粒子状無定形の酸化チタンを600～1200℃の温度範囲に10～1000分間置く』のは、四塩化チタンを水素を含有する酸水素炎中で加水分解した後の熱処理であり、本願請求項 4 の熱処理とは異なる。また文献 1 の酸水素炎中で加水分解は、800～1200℃の温度範囲（明細書第2頁左上欄第17行目）で行われ、本願請求項 4 の熱処理の温度範囲とは異なる。また文献 1 の請求項 2

に記載された『超微粒状無定形酸化チタンの保持温度が650～1000℃、好ましくは700～850℃』である熱処理も、四塩化チタンを水素を含有する酸水素炎中で加水分解した後の熱処理であり、本願請求項4の熱処理とは異なります。更に文献1の明細書第2頁右上欄第12行目～第15行目には、『600～1000℃の温度範囲で粒成長する際には、粒成長する時間が極めて短く、規則的に結晶成長する間がないため無定形ないしアナターゼ型の酸化チタン粒子が成長する。』と記載されているけれども、この熱処理も四塩化チタンを水素を含有する酸水素炎中で加水分解した後の熱処理であり、本願請求項4の熱処理とは異なる。

#### (5) 本願請求項5について

文献2の段落【0074】及び文献3の段落【0095】には、光電変換素子を用いた光電池が記載されている。

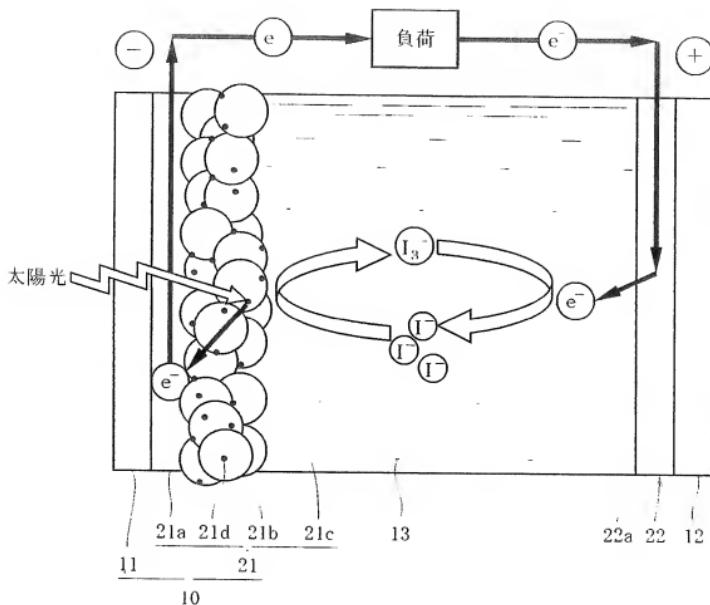
しかし、本願請求項5は本願請求項2又は3の光電変換素子を用いた太陽電池であるため、本願請求項2及び3に係る発明が特許性を有すれば、本願請求項5に係る発明も必然的に特許性を有するものと考える。

#### 〔5〕 結論

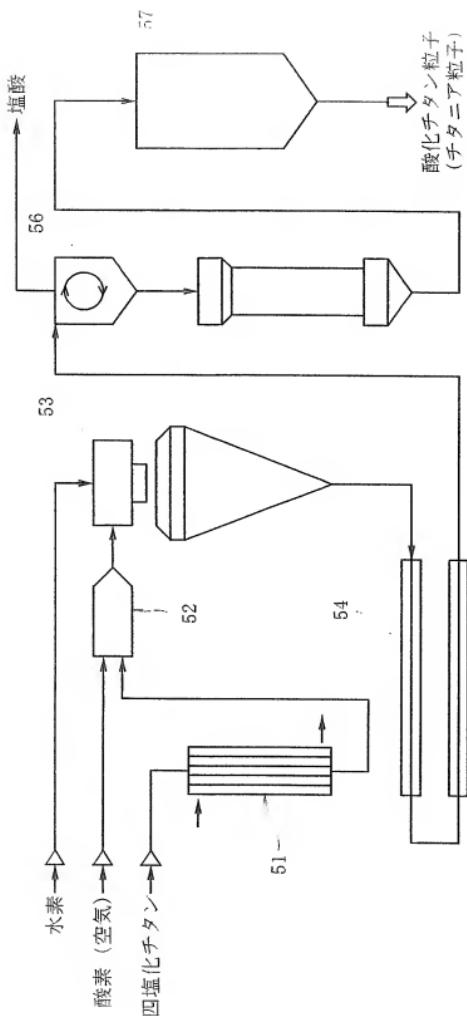
以上述べたように、本願請求項1～5に係る発明は、特許請求の範囲に記載した要件を備えることによって、一次粒径が揃っており、分散液中に分散させなくても凝集が発生せずかつ保存性に優れ、取扱いの難しい塩素が発生せず、また酸性水溶液への分散性に優れ、更に短絡電流密度及び光電変換効率が高いという本発明の目的及び効果を実現することが可能になったものである。

従って、本願請求項1～5に係る発明は文献1～3を単に組合せただけでは、当業者が容易に想到することができたものではなく、進歩性を有するものと考える。

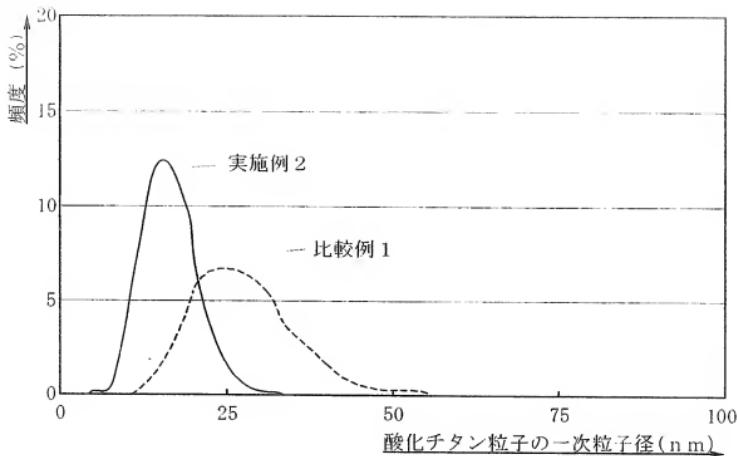
[図1]

80

[図2]



[図3]



[図4]

